

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-350148

(43)Date of publication of application : 04.12.1992

(51)Int.Cl. C22C 38/00

B01J 23/86

B01J 35/04

C22C 38/42

(21)Application number : 03-124362

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 29.05.1991

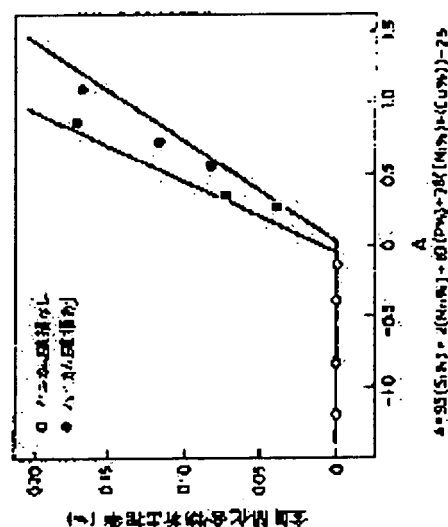
(72)Inventor : SHIMIZU HIROSHI
HASUNO SADA0

(54) FE-CR-AL ALLOY EXCELLENT IN DURABILITY AND CATALYST CARRIER USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an Fe-Cr-Al alloy excellent in durability because of the suppression of the precipitation of intermetallic compounds on the grain boundary by controlling the content of Si, Mn, P, Ni and Cu in an Fe-Cr-Al alloy.

CONSTITUTION: This is an Fe-Cr-Al alloy contg., by weight, $\leq 0.05\%$ C, $\leq 0.2\%$ Si, $\leq 1.0\%$ Mn, $\leq 0.004\%$ P, 18 to 28% Cr, $\leq 0.3\%$ Ni, $\leq 0.3\%$ Cu, 1 to 10% Al and $\leq 0.02\%$ N as well as in which Si, Mn, P, Ni and Cu satisfy the following inequality and the balance Fe with inevitable impurities and excellent in durability, and a catalyst carrier with a honeycomb structure manufactured by foil made of the above alloy; where $9.5\text{Si}+2\text{Mn}+10\text{P}+3.6(\text{Ni}+\text{Cu})-2.5 \leq 0$ is regulated.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-350148

(43) 公開日 平成4年(1992)12月4日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z	7217-4K		
B 0 1 J 23/86		A 8017-4G		
35/04	3 0 1 P	8516-4G		
C 2 2 C 39/42				

審査請求 未請求 請求項の数7(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-124382

(22) 出願日 平成3年(1991)5月29日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 清水 寛

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 蓮野 貞夫

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74) 代理人 弁理士 横辺 望穂 (外1名)

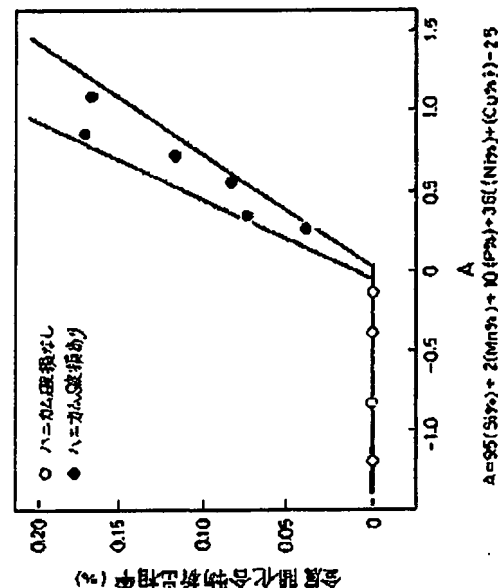
(54) 【発明の名称】 耐久性に優れたFe-Cr-Al合金およびそれを用いた燃焼炉体

(57) 【要約】

【組成】 C : 0.05重量%以下 Si : 0.2重量%以下 Mn : 1.0重量%以下 P : 0.040重量%以下 Cr : 18~28重量% Ni : 0.3重量%以下 Cu : 0.3重量%以下 Al : 1~10重量% N : 0.02重量%以下を含有し、かつ Si, Mn, P, Ni, Cuが下記の(1)式を満足し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金。およびこの合金鋼製箔により作製されたハニカム構造の燃焼炉体。

$$9.5Si + 2Mn + 10P + 3.6(Ni + Cu) - 2.5 \leq 0 \quad \cdots (1)$$

【効果】 Fe-Cr-Al合金のSi, Mn, P, Ni, Cuの含有量を制限することにより金属間化合物の粒界析出を抑えているために、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金が得られ、その合金箔を用いた燃焼炉体は従来のものに比べて高温でも破損しない。



(2)

特開平4-350148

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C : 0.05重量%以下

Si : 0.2重量%以下

Mn : 1.0重量%以下

P : 0.040重量%以下

Cr : 18~28重量%

Ni : 0.3重量%以下

* Cu : 0.3重量%以下

Al : 1~10重量%

N : 0.02重量%以下

を含有し、かつSi、Mn、P、Ni、Cuが下記の

(1)式を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金。

*

9. $5Si + 2Mn + 10P + 3.6(Ni + Cu) - 2.5 \leq 0 \dots (I)$

【請求項2】 請求項1に記載の合金がさらにLa : 0.01~0.20重量%を含有する合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の合金がさらにLaを除くランタノイドの合計で0.01~0.20重量%、Y : 0.05~0.5重量%、およびHf : 0.01~0.3重量%のうち1種または2種以上を含有する合金。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の合金がさらに、Ti、Nb、Ta、およびVから選ばれた少なくとも1種を合計で1.0重量%以下含有する合金。

【請求項5】 請求項1、3ないし4のいずれかに記載の合金がさらにZr : 0.01~1.0重量%を含有する合金。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の合金がB : 0.0005~0.01重量%を含有する合金。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の合金製の箔を用いて組み立てられた触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガスコンバーターなどの触媒担体用金属材料を代表とする耐酸化合金類に係り、特に1000℃以上の高温での耐久性に優れた材料に係る。

【0002】

【従来の技術】 排ガス浄化触媒コンバーターは、燃料と空気を混合し燃焼させた時に生成するNO_x、COなどの有害ガスを無害化するために使用される。この触媒反応は発熱反応であるためコンバーターの温度は上昇する。また最近では、触媒反応の効率向上のためコンバーターを燃焼環境に近い位置に設置し高温の排ガス中で触媒反応を起こさせる例が多く見られ、熱衝撃、排気ガス圧力の点からコンバーター材料にとって非常に厳しい環境

※度環境となっている。従って、このような条件下で使用される触媒コンバーター用材料としてはセラミックスが熱衝撃に強いことから使用に耐えないため、耐酸化性に優れたFe-Cr-Al合金などの金属材料が主流となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のFe-Cr-Al合金では最高温度で1000℃を超える高温下では合金箔として使用されるコンバーター用の材料としては耐久性が不十分であり、ハニカム箔が高温で脆化し破損するなど、使用に耐えないのが実情である。したがって、本発明は上述した従来技術の欠点を解消した耐久性に優れたFe-Cr-Al合金およびそれを用いた触媒担体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記に述べた従来触媒コンバーター用材料としての問題点を改善した、耐久性に優れた触媒コンバーター用Fe-Cr-Al合金である。本発明の要旨とするところは次の通りである。すなわち、本発明は、

C : 0.05重量%以下

Si : 0.2重量%以下

Mn : 1.0重量%以下

P : 0.040重量%以下

Cr : 18~28重量%

Ni : 0.3重量%以下

Cu : 0.3重量%以下

Al : 1~10重量%

N : 0.02重量%以下

を含有し、かつSi、Mn、P、Ni、Cuが下記の

(1)式を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金を提供するものである。

9. $5Si + 2Mn + 10P + 3.6(Ni + Cu) - 2.5 \leq 0 \dots (I)$

【0005】 本発明の合金は、上記成分に加えて、下記の(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の群の内少なくとも1種の群を含有していてもよい。ただし、(a)と(d)の複合含有を除く。

(a) La : 0.01~0.20重量%

(b) Laを除くランタノイドの合計で0.01~0.20重量%、Y : 0.05~0.5重量%、およびH

f : 0.01~0.3重量%のうち1種または2種以上

(c) Ti、Nb、Ta、およびVから選ばれた少なくとも1種を合計で1.0重量%以下

(d) Zr : 0.01~1.0重量%

(e) B : 0.0005~1.0重量%

【0006】 本発明はさらに、上記の合金製の箔を用いて組み立てられた触媒担体を提供するものである。

(3)

特開平4-350148

3

【0007】

【作用】以下に本発明をさらに詳細に説明する。高温の排ガス中で触媒反応を起こさせるために燃焼環境に近い位置に設置された排ガス浄化触媒コンバーターの温度は1000℃以上になる。このため、1000℃以下の温度で従来より使用されているFe-Cr-Al合金では、高温と低温の温度差が非常に大きくなり、これまでほとんど問題にならなかった熱応力によってハニカム管が粒界割れを起こし破損したり、1000℃以上での耐酸化性が不十分であるため短時間で異常酸化を起こし、使用に耐えられないのが実状である。本発明者は、粒界破壊の原因を調査した結果、粒界に析出した金属間化合物が粒界割れの起点となることを突き止めると共に、この金属間化合物の析出に対する合金元素の影響を調査した結果、特にSi、Mn、P、Ni、Cuが有害であり、これらの元素はそれぞれこの金属化合物の生成効果が異なることを発見した。(I)式の成分元素に対する係数は、この関係を定量的に表したもので、(I)式の関係を満足してはじめて、高温酸化の原因となる金属間化合物の粒界への析出は防止できる。

【0008】次に、合金元素の作用について説明する。

【0009】CおよびN：CおよびNは、フェライト系*

$$A = 9.5Si + 2Mn + 10P + 3.6(Ni + Cu) - 2.5$$

C：0.05重量%以下、N：0.02重量%以下、Si：0.2重量%以下、Mn：0.2重量%以下、P：0.04重量%以下、Ni：0.3重量%以下、Cu：0.3重量%以下、Cr：18～28重量%、Al：1～10重量%の範囲のFe-Cr-Al合金に対し、パラメータAと金属間化合物の析出相率、さらにハニカム管

$$9.5Si + 2Mn + 10P + 3.6(Ni + Cu) - 2.5 \leq 0 \quad \cdots (I)$$

(I)式は、金属間化合物の析出を抑制するための必要条件であり、この式を満足する範囲内で各元素の適度な低減により効率よく金属間化合物の生成を抑制することができ、ハニカムの破損を防止することができる。

【0011】Cr：Crは、耐酸化性を向上させる元素であるためその効果を十分発揮させるために18重量%以上の添加が必要である。Crの耐酸化性向上効果は、添加量の増加に伴って増加するが、28重量%を超えて含有させると脆性および延性が低下し、製造性を逸するので、範囲を18～28重量%に限定した。

【0012】Al：Alは、耐酸化性を維持するために必要不可欠な元素であり、添加量の増加に伴って高温でかつ長時間の使用に耐え得る材料となる。その効果を十分発揮させるためには、1重量%以上の含有が必要である。しかし、10重量%を超えて含有させると、冷間での加工性を逸し、ハニカム加工等で割れるため上限を10重量%とし、範囲を1～10重量%とした。ここで、Alが7重量%以上の合金を溶製する場合は脆性が低く製造しにくいので、適当な組成の合金にめっきなどの方法によりAlを付着させ、熱処理によりAlを拡散させ

4

*ステンレス鋼において共に固溶度が小さく、主として炭化物、窒化物として析出し耐食性を劣化させるほか、鋼板の靱性および延性を著しく低下させる。特にNはAlと窒化物を形成し有効Al（固溶Al）を減少させるばかりでなく、巨大な窒化物が製造時の欠陥の原因となり歩止りを著しく劣化させるので、できるだけ少ない方が望ましいが、工業的、経済的な溶鋼技術を考慮して上限をC：0.05重量%、N：0.02重量%とした。

【0010】Si、Mn、P、Ni、Cu：これらの元素は、ハニカム管の粒界への金属間化合物の析出を促進させ、高温での酸化を促進させるため極力低減することが望ましい。この金属間化合物を抑制するためには、これらの元素が共存しない場合には、それぞれSi：0.2重量%以下、Mn：1.0重量%以下好ましくは0.40重量%以下、P：0.040重量%以下好ましくは0.030重量%以下、Ni：0.3重量%以下、Cu：0.3重量%以下とする必要がある。しかし、これらの元素を極端に低減することは精錬コストを増加させ、経済性を逸する。そこでこれらの元素をバランスよく低減し金属間化合物の生成を抑制することが必要となる。金属間化合物の生成効果は元素により異なり、それを定量的に表したのがパラメータAである。すなわち

*破損との対応をとった。図1にその結果を示す。図1からパラメータAが0以下で析出相率がほぼ0でかつハニカムの破損がないことがわかる。従って、ハニカムの破損を抑制するためには、成分範囲を限定した上で、(I)式を満足する必要がある。

てAl量を調整してもよい。

Zr：Zrは耐酸化性に有害なSを固定して無害化する効果を有するほか、Nを固定し巨大なAlNの生成を抑制する効果も有する。これらの効果を発揮させるためには少なくとも0.01重量%以上の含有が必要である。しかし、1.0重量%以上の含有は脆性を低下させ、鋼の製造性を著しく劣化させるので上限を1.0重量%とし、範囲を0.01～1.0重量%に限定した。

【0013】ランタノイド、Y、Hf：これらは、Fe-Cr-Al合金に高温で生成する酸化皮膜の密着性を向上させることを通じて耐酸化性を向上させる効果を有する。これらの元素はその効果のために多い方が望ましいが、Fe-Cr-Al合金に対する固溶度が小さい上に固溶限を超えて含有させると、粒界に析出して加工性を劣化させるため、それぞれ、上限をLa：0.01～0.20重量%、Laを除くランタノイド：0.20重量%、Y：0.50重量%、Hf：0.3重量%とし、範囲をランタノイドの合計で0.01～0.20重量%、Y：0.05～0.5重量%、Hf：0.01～0.3重量%とした。

(4)

特開平4-350148

5

【0014】Ti、Nb、Ta、V：これらの元素は、AlNを形成してAlを消耗し耐酸化性を劣化させるNを無害化する効果を有するが、過剰に含有させると、製造性を遂するので上限を含有量の合計で1.0重量%とした。

【0015】B：Bは、高温での粒界破壊の原因になる不純物を排除することによって粒界を強化し、高温脆化を改善する効果が非常に大きい。その効果を十分発揮させるためには0.0005重量%以上の含有が必要である。しかし、0.01重量%以上含有させると、かえって、高温脆化を助長する傾向が見られるので、上限を0.01重量%とし、範囲を0.0005～0.01重量%に限定した。

【0016】本発明のFe-Cr-Al合金は、溶融状態で成分調整を行い、耐蝕あるいはスラブに溶込まれ、熱間圧延、焼鈍を行った後、冷間圧延と焼鈍を繰り返す、必要の厚さのコイルあるいは切板として使用されるか、あるいは、コイルあるいは切板状の適当な組成の合金の表面にAlあるいはさらに必要元素を含有するAl合金をめっき法やクラッド法などにより付着させたものを適切な熱処理によって元素を拡散させ、請求範囲に規定される化学組成の表面を有するコイルあるいは切板として使用される。

【0017】上記のようにして得られた合金組成のコイルあるいは切板は耐久性を必要とする用途に用いられる。特に、排ガスコンバーターなどの触媒担体として有*

6

*用である。このときには合金鋼は箔にされ、この箔から溶接、ろう接、機械的接合など任意の手段によりハニカム構造体とされる。

【0018】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1) 表1に示す組成の合金鋼から製造した箔によりハニカムを作製し、本発明例と比較例のハニカム加工品の耐久試験後の破損の有無をあわせて表1に示した。本発明例A7と比較例B2は、適切な成分のFe-Cr-Al合金板にAlをメッキし、不活性ガス中で拡散処理することにより目標組成の合金板を得、50μmに冷間圧延後、上記光輝焼鈍を行った。上記2種以外の合金は、真空溶融により熔製され、熱間圧延、焼鈍後、冷間圧延、焼鈍を繰り返した後50μmに冷間圧延されたあと光輝焼鈍を行った。

【0019】ハニカムの耐久試験は、平板と波板を合わせて巻き、スポット溶接で固定したハニカムを1100℃までの昇温と常温までの降温を繰り返す試験に供し試験後の解体調査によりハニカム箔の割れの有無により○×で評価した。比較例に対し、本発明例はハニカムの破損がなく、耐久性に優れた触媒コンバーター用材料であることがわかる。

【0020】

【表1】

(重量%)

	C	N	Si	Mn	P	Si	Cu	Cr	Al	RE Y, Nb	Zr	Ti, Nb, Ta, V	H	ハニカム 箔の有無
A1	0.005	0.037	0.11	0.12	0.021	0.08	0.03	29.6	2.5	Y:0.1	-	-	0.0012	○
A2	0.036	0.011	0.05	0.10	0.022	0.01	0.01	18.5	3.6	-	0.3	Ti:0.2	-	○
A3	0.006	0.008	0.11	0.03	0.007	0.12	0.04	16.9	6.0	RE:0.1 Nb:0.1	-	0.01 Ta:0.2 V:0.1	-	○
A4	0.008	0.012	0.08	0.09	0.016	0.11	0.10	20.7	6.6	Y:0.3	0.2	Ti:0.05	0.0011	○
A5	0.007	0.009	0.13	0.09	0.014	0.05	0.03	20.7	6.3	RE:0.06	-	Ti:0.05	-	○
A6	0.007	0.033	0.05	0.08	0.012	0.07	0.03	27.8	3.3	RE:0.16	-	Ta:0.05	-	○
A7	0.008	0.009	0.07	0.03	0.011	0.06	0.03	20.2	6.9	Y:0.9	0.5	V:0.02	0.0012	○
B1	0.005	0.006	0.39	0.15	0.021	0.12	0.10	20.2	3.5	-	-	Ti:0.05 Nb:0.07	-	×
B2	0.018	0.012	0.25	0.35	0.026	0.01	0.02	20.8	7.8	RE:0.15	-	-	-	×
B3	0.006	0.005	0.26	0.16	0.026	0.15	0.01	26.0	6.2	-	0.3	-	-	×

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、Fe-Cr-Al合金のSi、Mn、P、Ni、Cuの含有量を制限することにより金属間化合物の境界析出を抑えているために、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金が得られ、その合金

箔を用いた触媒担体は従来のものに比べて高温でも破損しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】パラメータAと析出金属間化合物相率およびハニカム破損との対応をとった図である。

(5)

特開平4-350148

【図1】

